

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-088714

(43)Date of publication of application : 15.04.1991

(51)Int.Cl.

C01F 11/18

(21)Application number : 02-158055

(71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1990

(72)Inventor : SHIBATA HIROSHI
KATAYAMA HIROAKI
FUJIWARA TOSHIO

(30)Priority

Priority number : 01167267 Priority date : 29.06.1989 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ACICULAR ARAGONITE CRYSTAL TYPE CALCIUM CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above calcium carbonate of a large grain size by adding a soluble phosphoric acid compd. to an aq. slurry of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixed with aragonite crystal type calcium carbonate when gaseous CO_2 is blown into the aq. slurry to produce calcium carbonate.

CONSTITUTION: An aq. slurry of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixed with aragonite crystal type calcium carbonate is prepd. and a soluble phosphoric acid compd. is added to the slurry. Gaseous CO_2 is then blown into the slurry to carry out carbonation. By this method, acicular aragonite crystal type calcium carbonate of such a large grain size as about 10-100 μm major axis size is obtd. The molar ratio between the aragonite crystal type calcium carbonate and the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry may be regulated to (1:7)-(1:5,000).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2684112号

(45) 発行日 平成9年(1997)12月3日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 11/18			C 0 1 F 11/18	D
C 0 8 K 3/26	K E D		C 0 8 K 3/26	K E D
D 2 1 H 17/67			D 2 1 H 3/78	

請求項の数11(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-158055

(22) 出願日 平成2年(1990)6月15日

(65) 公開番号 特開平3-88714

(43) 公開日 平成3年(1991)4月15日

(31) 優先権主張番号 特願平1-167267

(32) 優先日 平1(1989)6月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

丸尾カルシウム株式会社

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(72) 発明者 柴田 洋志

兵庫県明石市魚住町西岡1692

(72) 発明者 片山 博昭

兵庫県姫路市御国野町国分寺571-1

(72) 発明者 藤原 敏男

兵庫県姫路市大塩町292-4

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

審査官 雨宮 弘治

(56) 参考文献 特開 昭58-36924 (J P, A)

特開 昭59-232916 (J P, A)

特開 昭63-256514 (J P, A)

特開 昭63-260815 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 針状形状をしたアラゴナイト結晶形炭酸カルシウムの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ca (OH)₂ の水スラリーにCO₂ ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを生成させるに際し、アラゴナイト結晶炭酸カルシウムとCa (OH)₂ とを予め混合した水スラリーを作り、これに可溶性リン酸化合物を添加してCO₂ ガスにより炭酸化させることを特徴とする、針状形状をしたアラゴナイト結晶形炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項2】 アラゴナイト結晶炭酸カルシウムとCa (OH)₂ とのモル比が1:7~1:5000である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 アラゴナイト結晶炭酸カルシウムとCa (OH)₂ とのモル比が1:10~1:2000である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 予めCa (OH)₂ 水スラリーと混合するアラ

2

ゴナイト結晶形炭酸カルシウムが長径0.5~10.0μm、短径0.1~1.0μmの針状形状である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 炭酸化の回数を2回以上繰り返して行う請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 2回目以降に、予めCa (OH)₂ 水スラリーと混合するアラゴナイト結晶形炭酸カルシウムが長径5~50μm、短径0.5~4.0μmである請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 アラゴナイト結晶形炭酸カルシウムとCa (OH)₂ の混合スラリーの濃度が30~250g/lである請求項1又は5記載の製造方法。

【請求項8】 CO₂ ガスの導入量が100%CO₂ として4 l/min/kg・Ca (OH)₂ 以下である請求項1又は5記載の製造方法。

【請求項9】炭酸化的温度が20〜80℃である請求項1又は5記載の製造方法。

【請求項10】可溶性リン酸化合物の添加量がCa(OH)₂に対して0.1〜15wt%である請求項1記載の製造方法。

【請求項11】可溶性リン酸化合物がH₃PO₄, K₃PO₄, KH₂PO₄, K₂HPO₄, Na₂HPO₄, 12H₂O, (NH₄)₂PO₄, 3H₂Oから選択される少なくとも1種である請求項1又は10記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、粒子径の大きい針状形状のアラゴナイト結晶形炭酸カルシウム（以下、アラゴナイト炭カルと略記する）の製造方法に関する。

〔従来技術と問題点〕

アラゴナイト結晶炭酸カルシウム（以下、アラゴナイトと略記する）はカルサイト結晶炭酸カルシウム（以下、カルサイトと略記する）に比べて粒子の分散性が優れている。また、カルサイトにはない柱状というCrystal habitは、カルサイトでは期待できない色々の特性を発揮する。従って、従来から工業的にアラゴナイトを、より効率的に生産することが試みられて来た。しかし、これらの方法により得られたアラゴナイトは殆どが微細な針状形状（長径0.5〜30μm、短径0.1〜0.7μm程度）であり、塗工紙の印刷適性を向上させるために、塗工紙表面に使用されてきた。従来、例えば、Ca(OH)₂スラリーとCO₂ガスとの気液反応に関する技術としては、炭酸化工程でCO₂ガス量を各段階で調整して行う方法（特公昭55-51852）、Ca(OH)₂スラリーにあらかじめ結晶核形成剤を加える方法（特開昭59-223225）等

がある。一方、より大きな針状形状をしたアラゴナイトを生成させれば、色々な工業的用途が開けるであろうと期待されている。大きな針状形状をしたアラゴナイトを作る方法としては、特開昭62-278123、特開昭62-27325等により提案されているが、これらは水酸化カルシウムの水飽和溶液（Ca(OH)₂の溶解度は0℃、100gの水に0.185g）から生成させるため生産効率が極めて悪く、工業用原料の製法としては極めて不適当である。また特開昭58-36924には、アラゴナイト炭カルと水酸化カルシウムのモル比が1〜5の範囲で炭酸化させ粒子を大きくする方法が開示されている。しかし乍ら、かかる方法では得られる粒子の大きさは精々長径1.4〜4.5μm、短径0.12〜0.6μm程度のアラゴナイト炭カルであり、更に粒子を大きくせんとすると上記モル比を大きくすると、殆どカルサイト型の炭酸カルシウムとなってしまう。

以上の如く、大粒径、即ち長径が10〜100μm程度の針状形状をしたアラゴナイト炭カルを工業的に製造する方法は未だ確立されていないのが実情である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記実情に鑑み鋭意研究の結果、アラゴナイト炭カルとCa(OH)₂とを予め混合した水スラリーを作り、これに可溶性リン酸化合物を添加して炭酸化させることにより、前述のような従来技術が直面する問題点を一挙に解決することに成功し、本発明を完成した。

即ち、本発明はCa(OH)₂の水スラリーにCO₂ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを生成させるに際し、アラゴナイト結晶炭酸カルシウムとCa(OH)₂とを予め混合した水スラリーを作り、これに可溶性リン酸化合物を添加してCO₂ガスにより炭酸化させることを特徴とする、針状形状をしたアラゴナイト結晶形炭酸カルシウムの製造方法を内容とするものである。

本発明において、Ca(OH)₂水スラリーと予め混合される針状形状をしたアラゴナイト炭カルは長径0.5〜10.0μm、短径0.1〜1.0μmの粒子形状をしたものが好適であり、これらは例えば特開昭63-256514、特開昭63-260815等の方法で生成させたものを使用すればよいが、特に制限されない。

上記アラゴナイト炭カルとCa(OH)₂スラリーのモル比は、最終的に1:7〜1:5000の割合が好ましい。より好ましくは1:10〜1:2000程度である。モル比が1:7未満では本発明のような大粒子のものが得られ難く、また1:5000を越えると微細な粒子が混在し、且つ反応時間が非常に長くなり生産効率が悪くなる。この場合、一度に上記アラゴナイト炭カルとCa(OH)₂スラリーを混合して反応させるよりも、数回に分けて反応させた方が粒子がより均一となるので好ましい。数回に分けて反応させる場合、例えば、アラゴナイト炭カルとCa(OH)₂スラリーをモル比で1:10に混合した後CO₂ガスを吹き込んで反応を終了させ、次に、この反応炭カルスラリーとCa(OH)₂スラリーをモル比で1:10に混合して同じように反応させ、即ち2回繰り返して炭酸化させる場合は、もとのアラゴナイト炭カルとCa(OH)₂スラリーのモル比は最終的に1:100になると計算する。更に、この反応炭カルスラリーに対してCa(OH)₂スラリーをモル比で1:10で反応させ、即ち炭酸化を3回繰り返せば、最終的に両者の比は1:1000となる。この場合、勿論各々の反応ごとに可溶性リン酸化合物を添加せねばならない。このような操作を更に4回、5回と繰り返してもよいが、生産性の面からは3回以内にとどめるのが好ましい。アラゴナイト炭カルとCa(OH)₂スラリーを何回に分けて混合、反応を繰り返す場合、例えば3回を例にとると、1回の両者の割合はモル比でアラゴナイト炭カル:Ca(OH)₂スラリー=1:3〜1:18、より好ましくは1:3〜1:13程度がよい。

アラゴナイト炭カルとCa(OH)₂混合スラリーの濃度は30〜250g/lが好ましく、より好ましくは100〜230g/lである。

本発明に用いられる可溶性リン酸化合物としては、リン酸及びリン酸のNa塩、K塩、NH₄塩等が挙げられ、こ

10

20

30

40

50

れらは単独又は2種以上混合して用いられる。これらリン酸の塩としては、 K_3PH_4 , KH_2PH_4 , K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 , $\cdot 12H_2O$, $(NH_4)_3PO_4$, $\cdot 3H_2O$ 等が例示される。可溶性の程度については0.1g/100cc (20°Cの水) 以上、好ましくは5.0g/100cc (20°Cの水) 以上水に溶けるものが良い。可溶性リン酸化合物の添加量は $Ca(OH)_2$ に対して0.1~15wt%が好ましく、より好ましくは0.3~5.0wt%である。

炭酸化は20~80°Cが好ましく、より好ましくは35~70°Cである。また CO_2 ガス導入量は CO_2 100%として4 ℓ/min/kg $\cdot Ca(OH)_2$ 以下が好ましく、より好ましくは2 ℓ/min/kg $\cdot Ca(OH)_2$ 以下である。

上記の如き方法により、大粒径、即ち、長径10~100 μm 、短径0.5~4.0 μm のアラゴナイト炭カルを得ることができる。

粒子径の調整については、一定の範囲内では原料として使用するアラゴナイト炭カルに対して $Ca(OH)_2$ のモル比が大きくなればなるほど生成粒子は長径、短径共に大きくなる傾向がある。

〔作用・効果〕

本発明の如く、針状アラゴナイト炭カルと $Ca(OH)_2$ を混合させたスラリーを炭酸化反応させることにより、もとの針状アラゴナイト炭カルの粒径をより大きくする方法は、前記したように特開昭58-36924に提案されている。該技術も本発明も共にもとのアラゴナイト炭カルの粒子表面にさらに炭酸化させることで粒子を大きくすることが目的である。しかし、特開昭58-36924はアラゴナイト短カルと水酸化カルシウムのモル比が1~5の範囲である。この程度のモル比であれば混合スラリーに可溶性リン酸化合物を添加しなくても、十分にもとのアラゴナイト炭カルの粒子表面上で炭酸化が進み粒子成長がなされる。しかし、粒子の大きさは高々長径4.5 μm 程度である。これに対し、本発明のように両者のモル比が1:7~1:5000程度の比になると、可溶性リン酸化合物を添加しないともとのアラゴナイト粒子表面上で炭酸化が進行しない。具体的には新たにアラゴナイトの微細粒子が生成するか、又はカルサイトが生成するかである。リン酸化合物を添加することによって、初めてもとのアラゴナイト粒子表面上で炭酸化が進み、粒子が成長するのである。

ところで、可溶性リン酸化合物を添加してアラゴナイトを生成させる方法は特開昭63-256.14に記載されている。この場合のアラゴナイトの生成機構は公報明細書にも記載されているように、 $Ca(OH)_2$ 水スラリーと CO_2 ガスとの反応系において、あらかじめ可溶性リン酸化合物を添加してリン酸カルシウムを生成させ、次いで炭酸化を行うとこれを結晶核としてエピタキシーを形成する。即ち、可溶性リン酸化合物はリン酸カルシウムを生成させ、新たなアラゴナイト結晶核を生成させる役割をするのである。

一方、本発明は針状アラゴナイト炭カルの結晶を成長

させるのに可溶性リン酸化合物を添加するものであり、可溶性リン酸化合物の果たす役割は全く異なるものである。特開昭63-256514の生成機構を考えれば、可溶性リン酸化合物を添加することはアラゴナイト結晶が成長するところか、新たな結晶核が生成し、微細な針状アラゴナイト結晶が新たに生成することが想定される。それに拘らず、本発明者らは敢えてアラゴナイト炭カルと $Ca(OH)_2$ との水スラリーに可溶性リン酸化合物を添加することによって、予想だにしなかったアラゴナイト結晶が成長することを見出したのである。

本発明の針状形状アラゴナイト炭カルはプラスチック、製紙、断熱材等に特に好適に利用される。プラスチックでは特にポリプロピレンの充填剤として剛性を付与する効果が著しい。従来、ポリプロピレンに剛性を付与する充填剤としてはタルク、ウォラストナイト、ガラス繊維等があるが、タルク、ウォラストナイトは天然物のための白度が悪く、また粒子径が揃って粗大粒子が混在するため衝撃強度が劣る。ガラス繊維は剛性は良いが表面平滑性が悪く、作業性、労働衛生上の問題、価格等に問題がある。本発明品はこれらの問題を解決した新しい素材である。製紙用としては、このような大きな針状粒子を填料として使用することによって、バルブに対して無機物を多く混合（バル/無機物=1/9程度）した無機質紙を作ることが出来る。従来のような粒子の小さい針状形状炭カルであると、抄紙時にバルブに十分滞まらず無機物の比率を上げることが出来ないが、本発明品のような大きな粒子径により、初めて無機物を多く配合出来るのである。このような無機質紙は不燃紙として室内インテリア等に使用出来る。本発明品はその特異な針状形状のために粒子間に十分な空隙が生じ、そのため、断熱材、濾過材等の用途にも好適に使用出来る。また各種ペースト、シーリング材、塗料等の増粘剤として使用出来る。針状形状のためにこれらの分野でチキソ性が発揮できると考えられる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例及び比較例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

実施例1

長径3 μm 、短径0.3 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カルと水酸化カルシウムを両者のモル比が $CaCO_3/Ca(OH)_2 = 1/15$ になるように混合し両者の混合後の濃度が150g/ℓになるような水スラリーとした。この水スラリーに $Ca(OH)_2$ に対して2.0wt%のリン酸を添加した。このスラリー温度を50°Cに調整した後、 CO_2 ガス（100% CO_2 として）をスラリー30 ℓに対して1 ℓ/min/kg $\cdot Ca(OH)_2$ の流量でスラリーに吹き込んで炭酸化した。このときの CO_2 ガス濃度は30%であった。

実施例2

実施例1において、 $CaCO_3/Ca(OH)_2$ の混合モル比を

1/30にする以外は全て実施例1と同様に操作した。得られたアラゴナイト炭カルは結晶構造を第1図に示した。

実施例3

実施例1で生成した長径の平均が20 μm 、短径の平均が1.0 μm の針状アラゴナイト炭カルとCa(OH)₂をモル比で1/15に混合した水スラリーを作り、実施例1と同じ条件で炭酸化反応を終了させた。

実施例4

実施例1において、CaCO₃/Ca(OH)₂の混合モル比を1/7にする以外は全て実施例1と同様に操作した。

実施例5

実施例1において、CaCO₃/Ca(OH)₂の混合モル比を1/10にする以外は全て実施例1と同様に操作した。

実施例6

実施例1において、CaCO₃/Ca(OH)₂の混合モル比を1/100にする以外は全て実施例1と同様に操作した。

実施例7

実施例5で生成した長径の平均が15 μm 、短径の平均が0.9 μm の針状アラゴナイト炭カルに対してCa(OH)₂をモル比で1/10にして反応させる以外は全て実施例1と同様に操作した。

実施例8

実施例3で生成した長径の平均が50 μm 、短径の平均が1.8 μm の針状アラゴナイト炭カルに対してCa(OH)₂をモル比で1/15にして反応させる以外は全て実施例1と同様に操作した。

実施例9

実施例1において、CaCO₃/Ca(OH)₂の混合モル比を1/6にする以外は全て実施例1と同様に操作した。

実施例10

実施例3で生成した平均長径50 μm 、短径の平均が1.8 μm の針状アラゴナイト炭カルCa(OH)₂をモル比で1/25に混合した水スラリーを作り実施例1と同じ条件で炭酸化反応を終了させた。

比較例1

実施例1において、リン酸を混合スラリーに添加しない以外は全て実施例1と同様に操作した。

上記の実施例、比較例で生成したアラゴナイト炭カルの粒子形状を第1表に示した。

第 1 表

	粒子形状
実施例 1	平均長径20 μm 、平均短径1.0 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カル
実施例 2	平均長径30 μm 、平均短径1.5 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カル
実施例 3	平均長径50 μm 、平均短径1.8 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カル
実施例 4	平均長径10 μm 、平均短径0.8 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カル

	粒子形状
実施例 5	平均長径15 μm 、平均短径0.9 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カル
実施例 6	平均長径40 μm 、平均短径1.7 μm であるが微細な針状形状アラゴナイトが混在し粒子径がやや不揃い
実施例 7	平均長径40 μm 、平均短径1.7 μm の粒子径の均一な針状形状アラゴナイト炭カル
実施例 8	平均長径70 μm 、平均短径2.0 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カル
実施例 9	平均長径8 μm 、平均短径0.7 μm の針状形状をしたアラゴナイト炭カル
実施例10	平均長径80 μm 、平均短径2.0 μm であるが微細な針状形状アラゴナイトが混在し粒子径が不揃い
比較例 1	ほとんどが紡錘形をしたカルサイト型炭酸カルシウム

実施例4、5、1及び6を比較することにより、CaCO₃/Ca(OH)₂のモル比でCa(OH)₂の比が大きくなる程、得られるアラゴナイト炭カルの粒子が大きくなることが判る。また実施例6と7を比較することにより2段に分けて反応させる方がより均一な粒子が生成することが判る。

応用例

実施例2で生成したアラゴナイト炭カルを用いて、下記の要領でポリプロピレンに配合し強度物性を測定した。

(1) 試験法

配合：

30 ポリプロピレン樹脂（商品名MA-3、三菱油化製） 100重量部

アラゴナイト炭カル

30重量部

この配合比で混練してペレット化した後、射出成型して試験片を作り強度物性を測定した。比較として、一般にポリプロピレン樹脂用フィラーとして広く使用されているタルク（富士タルク製、PKS-100）と重質炭カル（丸尾カルシウム（株）製、スーパー3S）を用いて同一の操作を行った。結果を第2表に示した。

第 2 表

充填剤	実施例2の アラゴナイト 炭カル	タルク	重質炭 カル
テスト項目			
曲げ強さ (kg/cm ²)	510	530	420
曲げ弾性率(kg/cm ²)	37500	32200	19500
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm ²) (at 20℃)	10.1	5.3	7.9

以上の結果より、本発明品はポリプロピレン樹脂に配合した場合、優れた強度物性を発揮することが判る。従

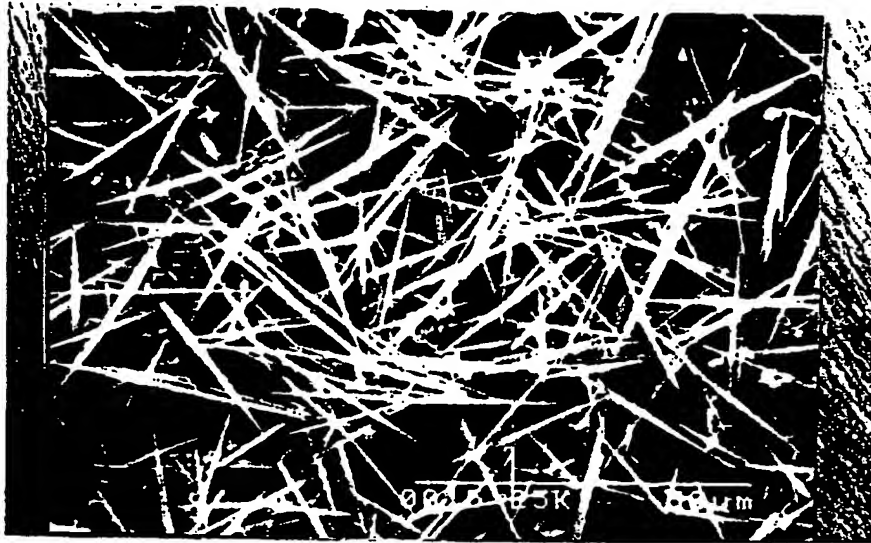
来のフィラー、例えばタルクであれば曲げ弾性率は良いが、衝撃強度が悪く、両方の物性を維持出来ないのに対し、本発明品は両方の物性をバランス良く付与するものである。また本発明品はポリプロピレン樹脂になじみの良い物質で表面処理をすれば、一層物性が向上することが期待される。

*

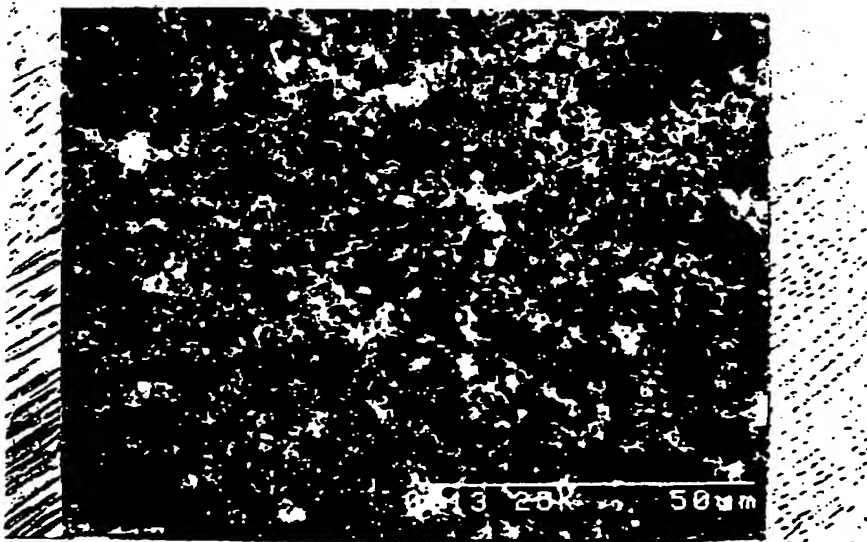
*【図面の簡単な説明】

第1図は実施例2で得られたアラゴナイト炭カルの結晶の構造を示す顕微鏡写真であり、第2図は従来塗工用として一般的に使用されているアラゴナイト炭カルの結晶の構造を示す顕微鏡写真である。

【第1図】



【第2図】



BEST AVAILABLE COPY